ÜBER DIE SULFONIERUNG ALKYLIERTER NAPHTHALINE

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Julius-Maximilians-Universität

zu Würzburg

Vorgelegt von

Diplom-Chemiker Richard Leiberich

geboren zu Crailsheim

Würzburg 1956

1. Referent: Prof. Dr. S. Skraup

2. Referent: Prof. Dr. F. G. Fischer

ÜBER DIE SULFONIERUNG ALKYLIERTER NAPHTHALINE

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Julius-Maximilians-Universität

zu Würzburg

Vorgelegt von

Diplom-Chemiker Richard Leiberich

geboren zu Crailsheim

Würzburg 1956

Tag der mündl. Prüfung:
9. Juli 1956

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Die Sulfonierung des Naphthalins mit konz. Schwefelsäure liefert je nach der Reaktionstemperatur verschiedene Isomere. Bei Zimmertemperatur entsteht die Naphthalin-α-Sulfonsäure als Hauptprodukt, während erhöhte Temperatur die Bildung der β-Sulfonsäure begünstigt. Diese beiden, beim Naphthalin einzig möglichen Monosulfonsäuren unterscheiden sich grundsätzlich in der Festigkeit der Bindung der Sulfogruppe. Aus der α-Stellung wird die Sulfonsäuregruppe bereits durch kochende wässrige Mineralsäuren mittlerer Konzentration abhydrolysiert und Natriumamalgam spaltet schon in der Kälte zum Kohlenwasserstoff, während das β-Isomere unter denselben Bedingungen nicht angegriffen wird. Die saure Hydrolyse wird hier erst durch konz. Schwefelsäure bei höherer Temperatur erreicht.

Untersuchungen von *Euwes* [1]) haben gezeigt, daß bei der Sulfonierung von Naphthalin mit Schwefelsäure (= Direktsulfonierung) bei 129 Grad etwa gleiche Mengen α- und β-Sulfonsäure nebeneinander gebildet wurden. Bei der Behandlung von Naphthalin-α-Sulfonsäure mit Schwefelsäure (= Umsulfonierung) bei gleicher Temperatur wurde etwa die Hälfte der α-Sulfonsäure in das β-Isomere übergeführt, während bei der Umsulfonierung der Naphthalin-β-Sulfonsäure unter denselben Bedingungen nur etwa 18% α-Sulfonsäure entstanden.

Euwes versuchte diese Erscheinung durch die bei den beiden isomeren Sulfonsäuren verschieden stark ausgeprägte Hydrolysierbarkeit der Sulfogruppe durch die konz. Schwefelsäure bei höherer Temperatur zu deuten. Während die β-Sulfonsäure nur wenig angegriffen wird, erfolgt eine weitgehende Hydrolyse der α-Sulfonsäure zum Kohlenwasserstoff, der dann erneut unter Bildung von α- und β-Sulfonsäure reagiert. Es konkurrieren also Sulfonierungsreaktion und Hydrolysenreaktion, deren Geschwindigkeiten bei der α-Sulfonsäure viel größer sind als beim β-Isomeren. Hier liegt der Effekt vor, daß sich das stabilere Isomere anreichert unter Reaktionsbedingungen, bei denen das primär gebildete labilere Isomere leicht wieder rückgespalten wird. Die Entstehung verschiedener Isomeren unter wechselnden Bedingungen schien geklärt zu sein und wurde auf eine Umkehrbarkeit der jeweiligen Substitutionsreaktion zurückgeführt.

In der vorliegenden Arbeit soll von einem Effekt berichtet werden, den wir bei der Sulfonierung alkylierter Naphthaline aufgefunden haben und der nicht mit dieser alten (*Euwes*schen) Auffassung der einfachen Rückspaltung primär gebildeter α-Sulfonsäuren und erneuter Sulfonierung des Kohlenwasserstoffes gedeutet werden kann.

---

[1]) *EUWES* Rec. **28**, 298 (1909)

Bei den Untersuchungen des 1·2·3·4-Tetrahydro-Phenanthrens (I), das sinngemäß sowohl nach der Konstitution wie nach dem chemischen Verhalten zu den alkylierten Naphthalinen zu rechnen ist, beobachteten wir, daß bei der Umsulfonierung des I-9-Kaliumsulfonates bei 170 Grad ein Sulfonat entstand, dessen Bildung bei der Direktsulfonierung des Kohlenwasserstoffes unter denselben Bedingungen nicht festgestellt werden konnte.

Das Primärsulfonierungsprodukt von I, das bei milder, hydrolysenfreier Sulfonierung mit Chlorsulfonsäure bei 0 Grad erhalten wurde, war die I-9-Sulfonsäure. Die Konstitution konnten wir dadurch beweisen, daß wir deren Kaliumsalz durch die *Kelbe*-Reaktion [2]) mit wässriger Brom-NaBr-Lösung in das bekannte 9-Brom-I überführten.

Bei der Direktsulfonierung von I bei 170 Grad isolierten wir nach 6-minütiger Reaktionsdauer 42% I-7-Sulfonsäure als sehr schwerlösliches Natriumsalz neben einem in gesättigter Kochsalzlösung schwerlöslichen „I-Sulfonat-Isomeren-a" und einem leicht löslichen „Rest".

Parallel hierzu wurde reines I-9-Kaliumsulfonat unter denselben Bedingungen umsulfoniert. Das Ausgangsmaterial war verschwunden, denn die *Kelbe*-Reaktion lieferte kein 9-Brom-I. Wir konnten 38% obiger 7-Sulfonsäure isolieren, während die restlichen 62% selbst bei Kochsalz-Sättigung nicht kristallisierten. Dieses „I-Sulfonat-Isomere-b" erwies sich als grundlegend verschieden von den obigen Isomeren.

Während mit wässriger Bromlösung nur das I-9-Kaliumsulfonat positiv im Sinne der *Kelbe*-Reaktion reagierte, entstanden aus dem I-7-Natriumsulfonat, dem „I-Sulfonat-Isomeren-a" und „-b" und aus dem „Rest" gebromte Sulfonate, die sich einmal in der Löslichkeit in kochsalzhaltigem Wasser unterschieden und zum anderen in ihrer Beständigkeit gegen kochende 2 n Lauge. Mit Ausnahme des gebromten „I-Sulfonat-Isomeren-b", das beim Kochen mit Lauge sein Brom zu 76% abhydrolysierte, waren die anderen gebromten Sulfonate beständig und wurden unverändert zurückgewonnen.

Dieses „I-Sulfonat-Isomere-b" kann anscheinend nur durch Umsulfonierung des I-9-Kaliumsulfonates erhalten werden. Das heißt aber, daß sich **bei der Umsulfonierung eines Alkylnaphthalin-α-Sulfonates ein Isomeres bildet, das bei der Direktsulfonierung des Kohlenwasserstoffes unter denselben Bedingungen nicht entsteht.** Diese Erscheinung ist neu und läßt sich mit der Vorstellung von *Euwes* nicht vereinbaren, nach der eine Hydrolyse des α-Sulfonates zum Kohlenwasserstoff zu erwarten wäre, der dann als solcher

[2]) *KELBE* B. **15**, 39 (1882)

erneut sulfoniert würde und durch Anreicherung des stabileren Isomeren eine gleiche Zusammensetzung des Reaktionsgemisches bei der direkten wie bei der Umsulfonierung erwarten ließe.

Die Frage, ob diesem Tatbestand allgemeine Bedeutung zukomme, hat uns veranlaßt, das 1-Methyl-Naphthalin (II) als einfachstes alkyliertes Naphthalin auf sein Verhalten bei der Sulfonierung näher zu untersuchen. Die Wahl dieses alkylierten Naphthalins erfolgte deshalb, weil bei ihm alle noch freien α- und β-Stellungen unter sich verschieden und in Bezug auf das Methyl festgelegt sind. Die Zahl der zu erwartenden Isomeren ist genügend groß, um Verschiedenheiten bei der Sulfonierung unter wechselnden Bedingungen feststellen zu können. Um β-freies Material zu erhalten, stellten wir die Verbindung synthetisch her.

Die Resultate der von uns durchgeführten Sulfonierungsreaktionen waren ganz überraschend und sind ebenfalls nicht ohne weiteres zu erklären. Vorwegnehmend stellen wir als Ergebnis fest, daß die II-7-Sulfonsäure nur über vorgebildete α-Sulfonsäuren durch Umsulfonierung bei höherer Temperatur erhalten werden kann, wobei die Umwandlung der α-Sulfonsäuren in die 7-Sulfonsäure n i c h t über den Kohlenwasserstoff verläuft. Die II-6-Sulfonsäure dagegen entsteht nur aus dem Kohlenwasserstoff durch Sulfonierung bei höherer Temperatur und ihr Fehlen ist ein Beweis dafür, daß (im Falle einer Umsulfonierung) kein Kohlenwasserstoff gebildet wurde.

Das Versuchsmaterial soll nun in einigen Sätzen zusammengefaßt werden: Eine Mischung aus II-4-, -5- und -8-Sulfonsäure mit Schwefelsäure, wie sie erhalten wurde bei der Direktsulfonierung von II mit Schwefelsäure bei 20 Grad, wurde rasch auf 170 Grad erwärmt (was einer Umsulfonierung entspricht) und 6 Minuten lang bei dieser Temperatur gehalten. Hierbei bildeten sich 46% 7- Sulfonsäure, während die 6-Sulfonsäure vollständig fehlte. Als wir obiges Sulfonsäure-Schwefelsäure-Gemisch rasch auf 120 Grad erwärmten und 30 Minuten lang bei dieser Temperatur hielten, wurden nur 0,7% 6-Sulfonsäure gebildet.

Parallel hierzu wurde der auf die Reaktionstemperatur vorgewärmte Kohlenwasserstoff mit der ebenso vorgewärmten Schwefelsäure rasch vereinigt und diese Direktsulfonierung wie oben 30 Minuten lang bei 120 Grad bzw. 6 Minuten lang bei 170 Grad durchgeführt. Dabei erhielten wir die 6-Sulfonsäure in einer Ausbeute von 17% bzw. 14% neben 17% bzw. 29% 7-Sulfonsäure.

Bei der Umsulfonierung freier, vorgewärmter II-4-Sulfonsäure mit vorgewärmter Schwefelsäure 30 Minuten lang bei 120 Grad bzw. 6 Minuten lang bei 170 Grad erhielten wir bei beiden Ansätzen 11% 6-Sulfonsäure. Das heißt aber, daß die 4-Sulfonsäure unter diesen Bedingungen vor einer Umwandlung

in die 7-Sulfonsäure zu 65% (bei 120 Grad) bzw. zu 79% (bei 170 Grad) hydrolysiert wurde. Der freigewordene Kohlenwasserstoff reagierte dann wie bei der Direktsulfonierung unter den analogen Bedingungen.

Bei der Sulfonierung von II unter mildesten Bedingungen mit Chlorsulfonsäure bei 0 Grad konnten wir bei einer Gesamtausbeute von 90,5% die II-4-Sulfonsäure zu 89% isolieren neben 1,5% eines Isomeren, das nach Literaturangaben die II-5-Sulfonsäure darstellte. Den Beweis für die Konstitution der II-4-Sulfonsäure führten wir durch die *Kelbe*-Reaktion, bei der zu 87% das bekannte 4-Brom-II entstand. Die Charakterisierung erfolgte einmal als Sulfamid (Fp. 177 Grad), zum anderen als p-Toluidinsalz (Fp. 233–234 Grad). Das Anilinsalz mit dem Fp. von 222,5–224 Grad wurde neu hergestellt.

Bei dieser Sulfonierungs-Reaktion ist jeder Einfluß von Feuchtigkeit im Sinne der *Euwes*schen Hydrolyse ausgeschlossen. Die entstandenen Sulfonsäuren (4 und 5) sind also echte Sulfonierungs-Primärprodukte.

Die Direktsulfonierung von II mit konz. Schwefelsäure bei 20 Grad lieferte nach 6-tägigem Stehen bei Zimmertemperatur 74% 4-Sulfonsäure, die als Bariumsalz isoliert wurde, neben 15% eines als Bariumsalz leichter löslichen Isomeren. Bei der Darstellung des Anilinsalzes aus dem schwerstlöslichen Bariumsulfonat-Anteil erhielten wir ein Produkt mit dem Fp. 219–221 Grad. p-Toluidinhydrochlorid lieferte ein Salz mit dem Fp. 227–229 Grad. Bei der quantitativ durchgeführten *Kelbe*-Reaktion entstand nur zu 61% das 4-Brom-II im Gegensatz zu 87% beim reinen II-4-Sulfonat, dessen Anilinsalz bzw. p-Toluidinsalz einen Fp. von 222,5–224 Grad bzw. 233–234 Grad hatte. Das ließ uns ein bisher noch unbekanntes schwerlösliches Isomeres vermuten, das wir dann auch bei ganz vorsichtiger Fraktionierung des schwerstlöslichen Bariumsulfonat-Anteiles zu 6,72% wiederum als schwerstlöslichen Anteil isolieren konnten. Das daraus hergestellte Anilinsalz hatte einen Fp. von 261 Grad. Diese Sulfonsäure wurde in der Literatur nicht erwähnt. Wahrscheinlich wurde sie von den Autoren, die eine Direktsulfonierung von II bei Zimmertemperatur durchführten, auf Grund der ziemlich geringen Löslichkeit des Bariumsalzes übersehen oder durch die große Menge des gleichzeitig ausgeschiedenen 4-Bariumsulfonates getarnt.

Zur Charakterisierung stellten wir das Anilinsalz neu her (Fp. 261–262 Grad unter Zersetzung, bei raschem Erhitzen ohne Zersetzung bei 264–266 Grad), ebenso das Sulfamid, dessen Fp. mit 210 Grad höher lag als alle anderen, bisher in der Literatur beschriebenen II-Sulfamide. Die *Kelbe*-Reaktion lieferte kein Brom-II, sondern ein gebromtes Sulfonat, Natriumamalgam spaltete in der Kälte zum Kohlenwasserstoff. Es liegt also eine α-Sulfonsäure

vor, die in der Literatur noch nicht beschrieben ist. Das ist einzig bei der 8-Sulfonsäure der Fall. Auffallend sind die bei keinem anderen Isomeren beobachteten geringen Löslichkeiten des Barium- und Anilinsulfonates in Wasser und des Sulfamids in reinem Methanol.

Für die Bildung der II-8-Sulfonsäure ist das Vorhandensein der α-Sulfonsäuren 4 oder 5 Voraussetzung. Als wir nämlich obige Sulfonsäure-Schwefelsäure-Mischung, die wir bei der Direktsulfonierung von II mit Schwefelsäure bei 20 Grad erhielten, rasch auf 120 Grad erwärmten und 30 Minuten lang bei dieser Temperatur hielten, konnten wir die 8-Sulfonsäure in einer Ausbeute von 14% isolieren, während sie bei der Direktsulfonierung des vorgewärmten Kohlenwasserstoffes mit vorgewärmter Schwefelsäure bei 120 Grad nicht beobachtet wurde, obwohl sie bei 120 Grad beständig ist. Während die II-4-Sulfonsäure bereits bei 120 Grad quantitativ verändert wird, ist das bei der neuen II-8-Sulfonsäure erst bei 170 Grad der Fall.

Die Konstitutionsbeweise der II-Sulfonsäuren 3, 5, 6 und 7 wurden in der Literatur alle über die zugehörigen, durch die Alkalischmelze entstandenen Naphtole geführt, deren Hydroxyle in ihren Stellungen eindeutig festgelegt sind. Wir übernehmen diese Bezeichnungen aus der Literatur mit der Einschränkung, welche durch die bekannte Unsicherheit der Ortsbestimmung einer Sulfogruppe durch die Alkalischmelze bedingt ist.

Bei unseren Versuchen stellten wir fest, daß das Natriumamalgam ein ganz allgemeines Reagens auf Alkylnaphthalin-α-Sulfonsäuren ist, während die *Kelbe*-Reaktion nur bei besonders leicht spaltbaren α-Sulfonsäuren positiv verläuft.

Im einzelnen können wir sagen, daß bei der Einwirkung von Brom auf aromatische Sulfonsäuren in wässriger Lösung zwei Reaktionstypen möglich sind:

1. Ersatz der Sulfogruppe gegen Brom (*Kelbe*-Reaktion)
2. Kernbromierung (Substitution eines Wasserstoff-Atoms)

Nach dem Reaktionstyp 1 reagieren bei den von uns untersuchten Alkylnaphthalinen nur die am leichtesten sich bildenden Sulfonsäuren. Es sind dies die Tetrahydrophenanthren-9-Sulfonsäure (69%) und die 1-Methylnaphthalin-4-Sulfonsäure (87%). Die anderen Sulfonsäuren, auch die 1-Methylnaphthalin-8-Sulfonsäure als α-Sulfonsäure, setzen sich ausschließlich nach dem Schema 2 um. Dabei entstehen gebromte Sulfonsäuren, wobei nach der Bildung der in Lösung befindlichen Bromidionen zu schließen, bei überschüssig angewandtem Brom 2–3 Atome Wasserstoff substituiert werden. Für den positiven Verlauf der *Kelbe*-Reaktion ist anscheinend eine, wenn auch

geringe Reaktivierung der Sulfogruppe (in unserem Falle durch das p-ständige Alkyl) von großer Wichtigkeit. Das zeigt sich auch daran, daß die Naphthalin-α-Sulfonsäure zu etwa 20% nach dem Schema 1, die Naphthalin-β-Sulfonsäure aber ausschließlich nach dem Schema 2 reagiert.

Zusammenfassung

1. Bei der Umsulfonierung von 1·2·3·4-Tetrahydro-Phenanthren-9-Kaliumsulfonat bei 170 Grad bildet sich ein Isomeres, das bei der Direktsulfonierung des Kohlenwasserstoffes unter denselben Bedingungen nicht entsteht und das von allen anderen Tetrahydrophenanthren-Sulfonaten charakteristisch verschieden ist.

2. Die 1-Methylnaphthalin-7-Sulfonsäure wird nur über vorgebildete α-Sulfonsäuren durch Umsulfonierung bei höherer Temperatur gebildet, wobei die Reaktion n i c h t über den Kohlenwasserstoff verläuft.

3. Die 1-Methylnaphthalin-6-Sulfonsäure dagegen bildet sich nur aus dem Kohlenwasserstoff bei der Direktsulfonierung bei höherer Temperatur. Ihr Fehlen ist ein Beweis dafür, daß bei einer Sulfonierungs-Reaktion zuerst gebildete α-Sulfonsäuren ohne nachfolgende Hydrolyse in β-Sulfonsäuren übergehen.

4. Es wird die neue 1-Methylnaphthalin-8-Sulfonsäure beschrieben, die nur bei der Sulfonierung unter ganz bestimmten Bedingungen gebildet wird. Sie entsteht wie die 7-Sulfonsäure nur aus vorgebildeten α-Sulfonsäuren (4 oder 5). Bei der Sulfonierung des Kohlenwasserstoffes mit Chlorsulfonsäure fehlt sie ganz, während sie sich bei der Direktsulfonierung mit Schwefelsäure bei 20 Grad in geringer Menge bildet und sich wesentlich anreichert, wenn das bei 20 Grad vorsulfonierte Gemisch aus α-Sulfonsäuren und Schwefelsäure rasch auf 120 Grad erwärmt wird. Obwohl diese 8-Sulfonsäure bis 120 Grad beständig ist, wird sie nicht gebildet bei der Direktsulfonierung des auf 120 Grad vorgewärmten Kohlenwasserstoffes mit 120 Grad warmer Schwefelsäure.

5. Positiv im Sinne der *Kelbe*-Reaktion reagieren unter Austausch der Sulfonsäuregruppe gegen Brom in wässriger Lösung nur die am leichtesten sich bildenden α-Sulfonsäuren. Das ist die Tetrahydrophenanthren-9-Sulfonsäure und die 1-Methylnaphthalin-4-Sulfonsäure. Alle übrigen Isomeren geben gebromte Sulfonsäuren.